

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-286894

[ST.10/C]:

[JP2002-286894]

出 願 人

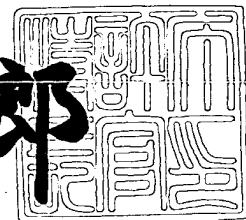
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 4月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3027906

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ-0191

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小野 三千夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9907443

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

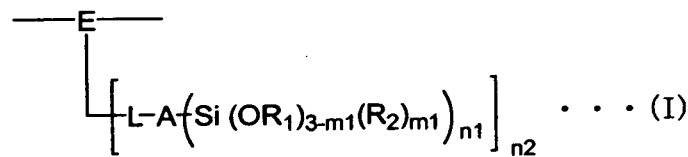
【発明の名称】 有機－無機ハイブリッド材料、有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料及び燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルコキシシリル基、メソゲン基及びアルキレン基を含む原子団を側鎖に有する高分子化合物を前駆体として架橋重合してなることを特徴とする有機－無機ハイブリッド材料。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の有機－無機ハイブリッド材料において、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を前駆体とすることを特徴とする有機－無機ハイブリッド材料。

【化 1】



(一般式 (I) 中、A はメソゲン基及びアルキレン基を含む有機原子団を表し、 R_1 はアルキル基を表し、 R_2 はアルキル基、アリアル基、又はヘテロ環基を表し、E はアルキレンオキシ基、アルキレン基、又はシロキシ基を表し、L は連結基を表し、 $m1$ は 0 ～ 2 の整数を表し、 $n1$ は 1 ～ 10 の整数を表し、 $n2$ は 1 ～ 5 の整数を表す。3 - $m1$ 又は $m1$ が 2 以上のとき R_1 又は R_2 はそれぞれ同一でも異なっても良い。)

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の有機－無機ハイブリッド材料に、プロトン源が保持されていることを特徴とする有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料において、前記プロトン源がリン化合物、有機スルホン酸類及びパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの少なくとも一種であることを特徴とする有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料。

【請求項 5】 請求項 3 又は 4 に記載の有機－無機ハイブリッド型プロトン伝

導材料を用いることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学異方性材料として利用される有機－無機ハイブリッド材料に関し、特にエネルギーデバイスや電気化学センサーに利用される有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来技術】

近年、固体高分子型燃料電池は地球環境にやさしいクリーンな発電装置として、家庭用電源、車載用電源等への実用化が期待されている。これらの固体高分子型燃料電池では水素と酸素を燃料として使用するものが主流となっている。また、最近では燃料として水素の代わりにメタノールを用いる直接メタノール型燃料電池（DMFC）が提案され、リチウム2次電池に代わる携帯機器用高容量電池として期待され、活発に研究されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池用電解質膜（プロトン伝導膜）の重要な機能は、正極触媒電極に供給される燃料（水素、メタノール水溶液等）と負極に供給される酸化剤ガス（酸素等）を物理的に絶縁すること、正極と負極を電氣的に絶縁すること、及び正極上で生じるプロトンを負極に伝達することである。これらの機能を満たすためには、ある程度の機械的強度と高いプロトン伝導性が要求される。

【0004】

固体高分子型燃料電池電解質膜には、一般的にナフィオン（登録商標）に代表されるスルホン酸基含有パーフルオロカーボン重合体を用いられている。これらの電解質膜はイオン伝導度に優れ、機械的強度も比較的高いものであるが、以下のような改善すべき点がある。すなわち、これらの電解質膜では膜に含まれる水とスルホン酸基により生成したクラスターチャンネルの中で水を介してプロトンが伝導するため、イオン伝導度が電池使用環境の湿度による膜含水率に大きく依存する。固体高分子燃料電池は、COによる触媒電極の被毒低減と触媒電極の高活

性化の観点から、100～150℃の温度領域で作動させるのが好ましい。しかし、このような中温度領域では電解質膜の含水率の低下とともにイオン伝導度が低下するため、期待した電池特性が得られないことが問題となっている。また、電解質膜の軟化点が120℃付近にあり、この温度域で作動させた場合には電解質膜の機械的強度も問題となる。一方、これらの電解質膜をDMFCに用いた場合には以下のような問題が生じる。すなわち、本質的に含水し易いこれらの膜は、燃料のメタノールに対するバリア性が低いため、正極に供給したメタノールが電解質膜を透過し負極に到達してしまう。これが原因となり電池出力が低下する、いわゆるメタノールクロスオーバー現象が大きな問題となっており、DMFC実用化のための解決すべき重要な課題の一つとなっている。

【 0 0 0 5 】

このような状況下、ナフィオンに代わるプロトン伝導膜を開発する機運が高まり、幾つかの有望な電解質材料が提案されている。例えば、無機プロトン伝導材料としては、「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) B」, 1999年, 第103巻, p.9468、「フィジカル・レビュー (Physical Review) B」, 1997年 第55巻, p.12108、特開2000-272932号公報、特開2000-256007号公報、特開2000-357524号公報、特開2001-93543号公報等に記載のプロトン伝導性ガラスが知られている。これらは、テトラアルコキシシランを酸の存在下、ゾルーゲル法により重合して得られるものであり、高温域での湿度依存性が小さいことが知られている。しかし、柔軟性が無く、極めて脆い材料であるため、大きな面積の膜を作製するのが困難であり、燃料電池用電解質としては適当でない。

【 0 0 0 6 】

そこで、無機材料の特性を活かしながら製膜を容易にするための方策として、一つには高分子材料と複合したナノコンポジット材料が提案されている。例えば、スルホン酸基を側鎖に持つ高分子化合物、ケイ素酸化物及びプロトン酸の複合化によりプロトン伝導膜を作製する方法等が開示されている（例えば、特許文献1～3参照）。他には有機ケイ素化合物を前駆体とし、プロトン酸存在下のゾルーゲル反応により生成する有機-無機ナノハイブリッド型のプロトン伝導材料が

提案されている（例えば、特許文献 4 及び非特許文献 1 - 2 参照）。これらの有機-無機コンポジット及びハイブリッド型プロトン伝導材料は、ケイ酸とプロトン酸からなりプロトン伝導部位である無機成分と材料に柔軟性を付与する有機成分とにより構成されるが、膜のプロトン伝導度を高めるために無機成分を増やすと膜の機械的強度が低下し、膜の柔軟性を得るために有機成分を増やすとプロトン伝導度が低下するため、2つの特性を同時に満足する材料を得ることが困難である。また、DMFC用途として重要な特性であるメタノール透過性に関しては、十分な記載がない。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開平10-69817号公報（第 4 - 7 頁）

【特許文献 2】

特開平11-203936号公報（第 6 - 10 頁）

【特許文献 3】

特開2001-307752号公報（第 6 - 7 頁）

【特許文献 4】

特許第3103888号公報（第 4 - 7 頁）

【非特許文献 1】

「エレクトロキミカ アクタ (Electrochimica Acta) 」, 1998年, 第43巻, 第10-11号, p.1301

【非特許文献 2】

「工業材料」, 日刊工業新聞社, 2002年, 第50巻, p.39

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は新規な有機-無機ハイブリッド材料を提供することであり、第二の目的はDMFC用として好適なメタノール透過性の低いプロトン伝導膜及び燃料電池を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、ゾルーゲル反応の前駆体となる有機ケイ素高分子化合物にメソゲンを導入し、配向性を付与することにより、プロトン伝導経路となるケイ酸-プロトン酸無機成分が膜面を横切る方向で形成された有機-無機ナノハイブリッド材料を構築できることを発見し、本発明に想到した。

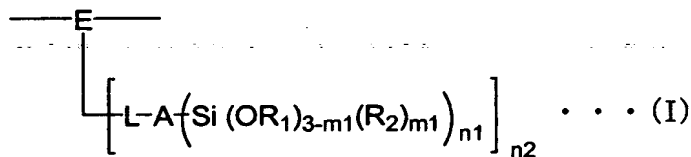
【0010】

すなわち、本発明の有機-無機ハイブリッド材料は、アルコキシシリル基、メソゲン基及びアルキレン基を含む原子団を側鎖に有する高分子化合物を前駆体として架橋重合してなることを特徴とする。

【0011】

有機-無機ハイブリッド材料は、下記一般式(I)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を前駆体とするのが好ましい。

【化2】



【0012】

一般式(I)中、Aはメソゲン基及びアルキレン基を含む有機原子団を表し、 R_1 はアルキル基を表し、 R_2 はアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、Eはアルキレンオキシ基、アルキレン基、又はシロキシ基を表し、Lは連結基を表し、 $m1$ は0~2の整数を表し、 $n1$ は1~10の整数を表し、 $n2$ は1~5の整数を表す。3- $m1$ 又は $m1$ が2以上のとき R_1 又は R_2 はそれぞれ同一でも異なっても良い。

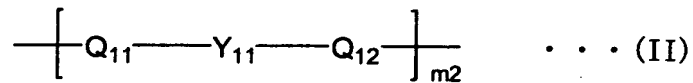
【0013】

一般式(I)で表される高分子化合物を前駆体とし、酸によるゾルーゲル反応で得られた有機-無機ハイブリッド材料は、偏光顕微鏡により光学異方性を有することを確認することができる。このことから有機成分が膜面方向に並んでいること、従って形成された無機ネットワークは膜を横断する方向に形成されていることがわかる。

【 0 0 1 4 】

上記メソゲンは下記一般式 (II) で表される化合物であるのが好ましい。

【化 3】



【 0 0 1 5 】

一般式 (II) 中、 Q_{11} 及び Q_{12} は 2 価の連結基又は単結合を表し、 Y_{11} は 2 価の 4、5、6 又は 7 員環の置換基、又はそれらから構成される縮合環の置換基を表し、 $m2$ は 1 ～ 3 の整数を表す。

【 0 0 1 6 】

本発明の有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料は、上記有機－無機ハイブリッド材料中にプロトン伝導性付与剤としてプロトン源が保持されていることを特徴とする。プロトン源は、リン化合物、有機スルホン酸類及びパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの少なくとも一種であるのが好ましい。かかる有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料は燃料電池の電解質膜として好適である。

【 0 0 1 7 】

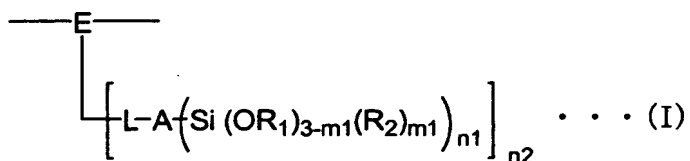
【発明の実施の形態】

[1] 前駆体

本発明の有機－無機ハイブリッド材料は、アルコキシシリル基、メソゲン基及びアルキレン基を含む原子団を側鎖に有する高分子化合物を前駆体として架橋重合してなる。前駆体は好ましくは下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する高分子化合物である。

【 0 0 1 8 】

【化 4】



【0019】

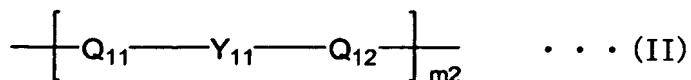
一般式(I)において、 R_1 はアルキル基を表し、 R_2 はアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。 R_1 及び R_2 で表されるアルキル基の好ましい例としては、直鎖、分岐鎖、又は環状アルキル基（例えば炭素数1～20のアルキル基であり、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、2-エチルヘキシル基、 n -デシル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等）が挙げられる。アリール基の好ましい例としては、炭素数6～20の置換又は無置換のフェニル基、炭素数10～20の置換又は無置換のナフチル基等が挙げられ、ヘテロ環基の好ましい例としては、置換又は無置換のヘテロ6員環（ピリジル基、モルホリノ基等）、置換又は無置換のヘテロ5員環（フリル基、チオフェン基等）等が挙げられる。

【0020】

Aはメソゲン基及びアルキレン基を含む有機原子団であり、メソゲン基の好ましい例としては、Dietrich Demus 及び Horst Zschkeによる「Flussige Kristalle in Tabellen II」, 1984年, p.7-18に記載されているものが挙げられる。中でも、下記一般式(II)で表されるものが好ましい。

【0021】

【化 5】



【0022】

一般式(II)中、 Q_{11} 及び Q_{12} は2価の連結基又は単結合を表す。2価の連結基としては、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COCH}_2-$

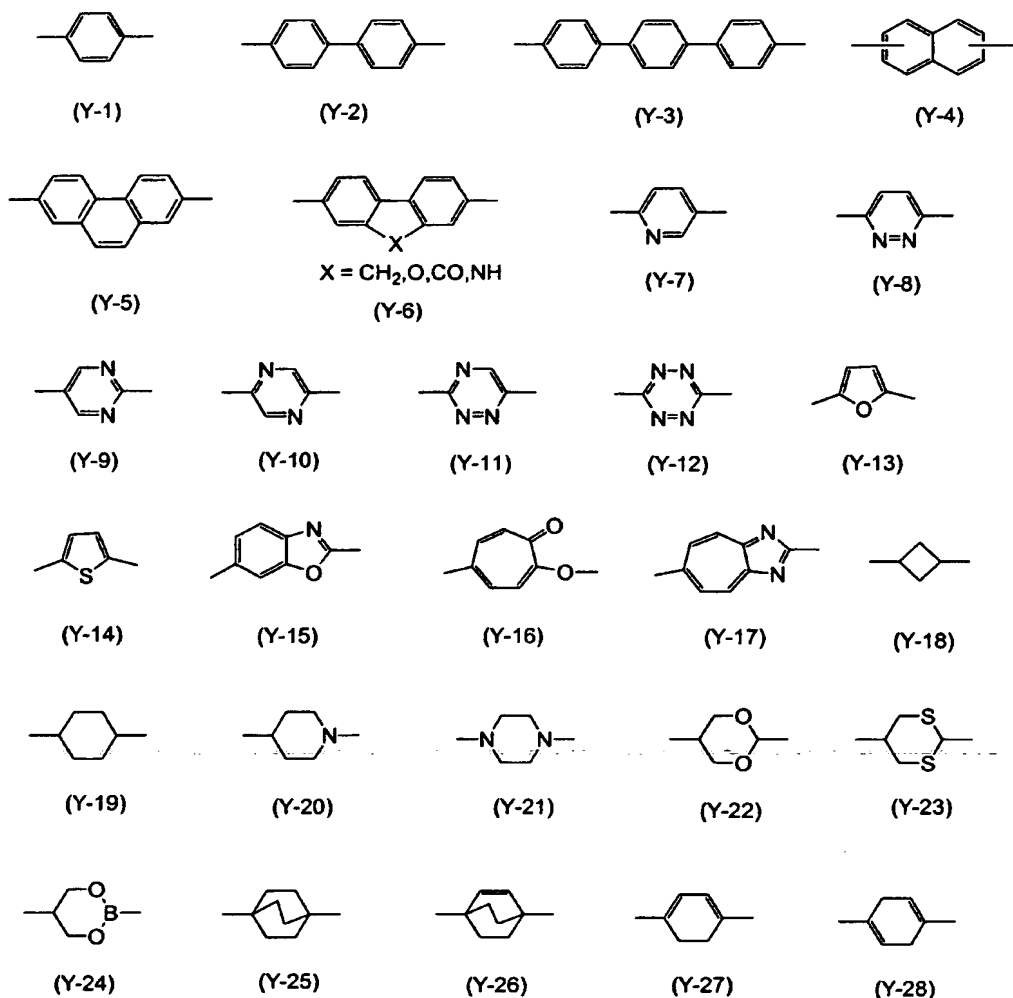
、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_1\sim 3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_1\sim 3-$ 、又はこれらの組合せ等が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、又はこれらの組合せ等がより好ましい。これらの2価の連結基は水素原子が他の置換基で置換された基であってもよい。 Q_{11} 及び Q_{12} は単結合であるのが好ましい。

【 0 0 2 3 】

Y_{11} は2価の4、5、6又は7員環の置換基、又はそれらから構成される縮合環の置換基を表し、 m_2 は1～3の整数を表す。 Y_{11} は好ましくは6員環の芳香族基、4～6員環の飽和又は不飽和脂肪族基、5又は6員環の複素環基、又はそれらの縮合環基等である。 Y_{11} の好ましい具体例としては、式(Y-1)～(Y-28)で表される置換基、及びこれらの組合せが挙げられる。これらの置換基の中でより好ましくは(Y-1)、(Y-2)、(Y-18)、(Y-19)、(Y-21)及び(Y-22)であり、さらに好ましくは(Y-1)、(Y-2)及び(Y-21)である。

【 0 0 2 4 】

【化 6】



【 0 0 2 5 】

前駆体の高分子化合物は分子配向性を高めるために、メソゲン基とともに炭素数 5 以上のアルキル基又はアルキレン基を含むのが好ましい。アルキル基又はアルキレン基の炭素数は 5 ～ 25 が好ましく、6 ～ 18 がより好ましい。アルキル基又はアルキレン基は置換基を有してもよい。好ましい置換基としては以下の基が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

1. アルキル基

アルキル基は置換基を有していてもよく、より好ましくは炭素数 1 ～ 24、さらに好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であり、直鎖状であっても分岐鎖状であ

ってもよい。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、i-プロピル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシルメチル基、オクチルシクロヘキシル基等である。

【0027】

2. アリール基

アリール基は置換基を有していても縮環していてもよく、より好ましくは炭素数6～24のアリール基であり、例えばフェニル基、4-メチルフェニル基、3-シアノフェニル基、2-クロロフェニル基、2-ナフチル基等である。

【0028】

3. 複素環基

複素環基は置換基を有していても縮環していてもよく、含窒素複素環基のときは環中の窒素が4級化していてもよい。より好ましくは炭素数2～24の複素環基であり、例えば4-ピリジル基、2-ピリジル基、1-オクチルピリジニウム-4-イル基、2-ピリミジル基、2-イミダゾリル基、2-チアゾリル基等である。

【0029】

4. アルコキシ基

より好ましくは炭素数1～24のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシペンタ(エチルオキシ)基、アクリロイルオキシエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基等である。

【0030】

5. アシルオキシ基

より好ましくは炭素数1～24のアシルオキシ基であり、例えばアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等である。

【0031】

6. アルコキシカルボニル基

より好ましくは炭素数2～24のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキ

シカルボニル基、エトキシカルボニル基等である。

【0032】

7. シアノ基

8. フルオロ基

9. アルコキシカルボニル基

10. シアノ基

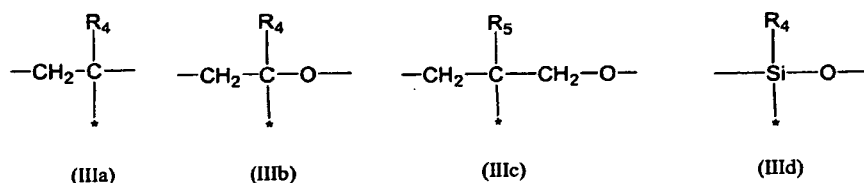
等が挙げられる。

【0033】

Eはアルキレン基、アルキレンオキシ基又はシロキシ基を表す。Eがアルキレン基の場合、下記一般式(IIIa)で表されるエチレン基が好ましく、アルキレンオキシ基の場合、下記一般式(IIIb)で表されるエチレンオキシ基又は下記一般式(IIIc)で表されるトリメチレンオキシ基が好ましく、シロキシ基の場合、下記一般式(IIId)で表される基が好ましい。一般式(IIIa)~(IIIc)で表されるこれらの基はさらに置換されていてもよい。

【0034】

【化7】



【0035】

一般式(IIIa)~(IIId)中、 R_4 はアルキル基（好ましくは炭素数1~12のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、ドデシル基等）又は水素原子を表し、*は連結基Lと結合する位置を表し、 R_5 は R_4 又は単結合(-*)を表す。

【0036】

Lは連結基であり、好ましい例としては、 $**-\text{COO}-$ 、 $**-\text{OCO}-$ 、 $**-(\text{CH}_2)_{nn}-$ 、 $**-(\text{CH}_2)_{nn}\text{O}-$ 、 $**-\text{O}(\text{CH}_2)_{nn}-$ 、 $**-\text{CON}(\text{R}_4')-$ 、フェニレン基等（**はEと結合する位置を表し、 R_4' は一般式(III)の R_4 と同義であり、nnは1~6の整数を表す）の

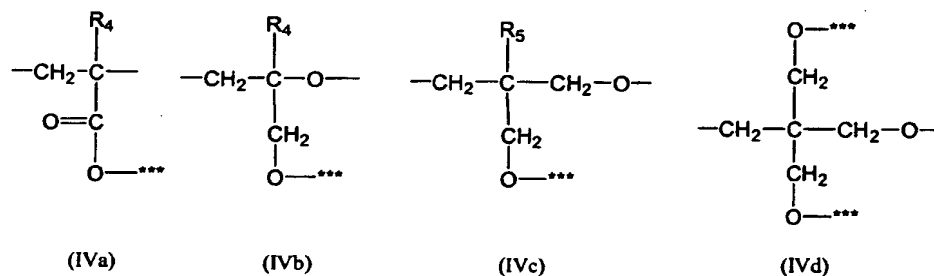
2価の連結基が挙げられる。Lは Q_{11} 又は Q_{12} と同じ連結基でもよい。

【0037】

EとLの組合せは下記一般式(IVa)～(IVd)で表される組合せが好ましい。

【0038】

【化8】



【0039】

一般式(IVa)～(IVd)中、***はAと結合する位置を表す。中でもより好ましい組合せは一般式(IVb) ($R_4=H$)、一般式(IVc) ($R_5=H$ 、 CH_3 、又は CH_2CH_3)、及び一般式(IVd)である。

【0040】

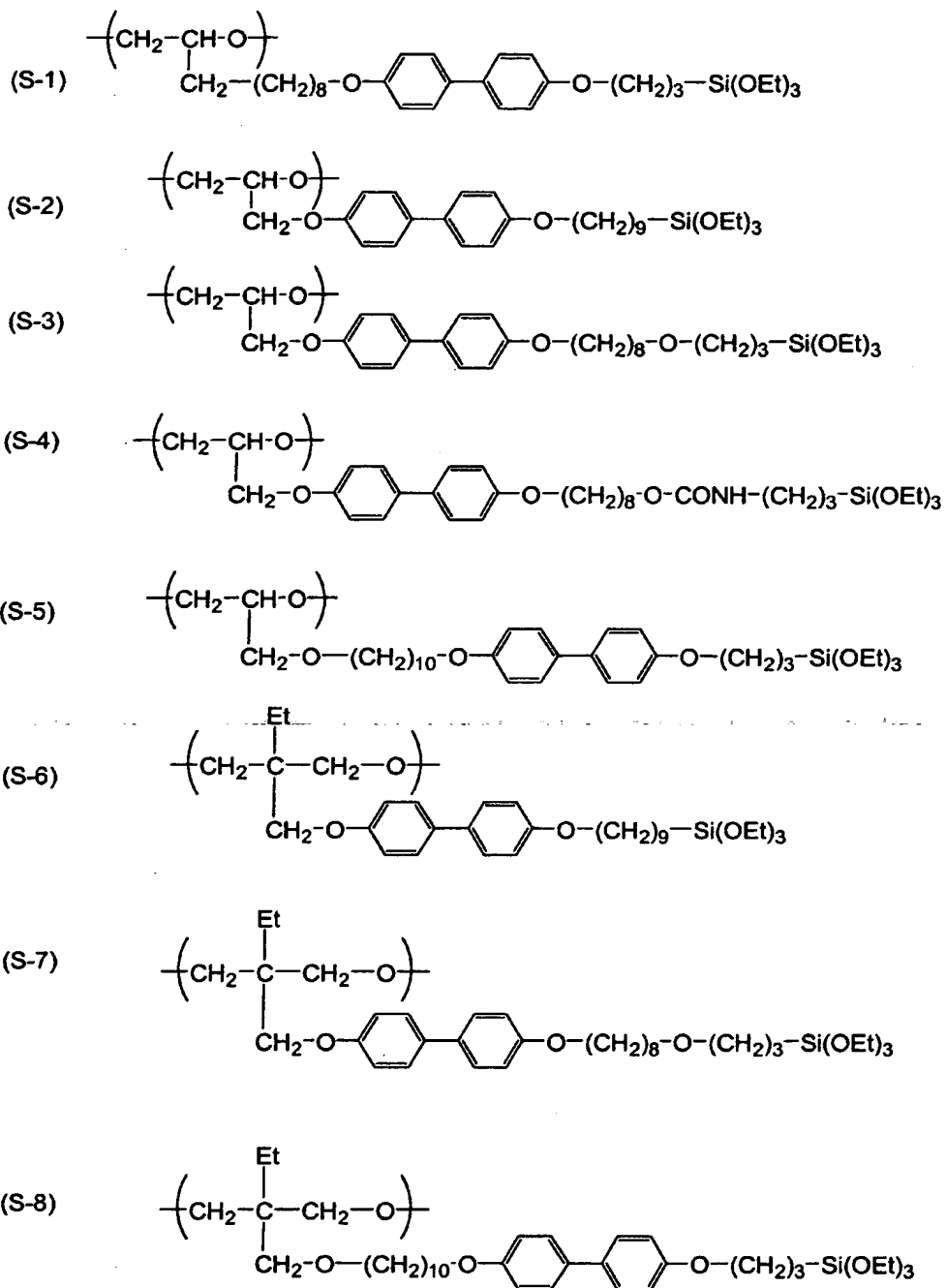
シリル基($-Si(OR_1)_{3-m1}(R_2)_{m1}$)は、有機原子団Aを構成するメソゲン基、アルキル基又はアルケニル基に直接結合するか、連結基を介して結合する。連結基は炭素数1～15のアルキレン基であるか、メソゲンの連結基 Q_{11} 、 Q_{12} との組合せであるのが好ましい。シリル基はアルキレン基に結合しているのが好ましい。

【0041】

一般式(I)において、 $m1$ は0～2の整数を表し、0であるのが好ましく、 $n1$ は1～10の整数を表し、1～3の整数であるのが好ましく、 $n2$ は1～5の整数を表し、1又は2であるのが好ましい。有機ケイ素高分子化合物の分子量は重合条件により異なり、任意であってよいが、数平均分子量で5,000～500,000が好ましく、5,000～50,000がより好ましい。以下に前駆体である有機ケイ素高分子化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

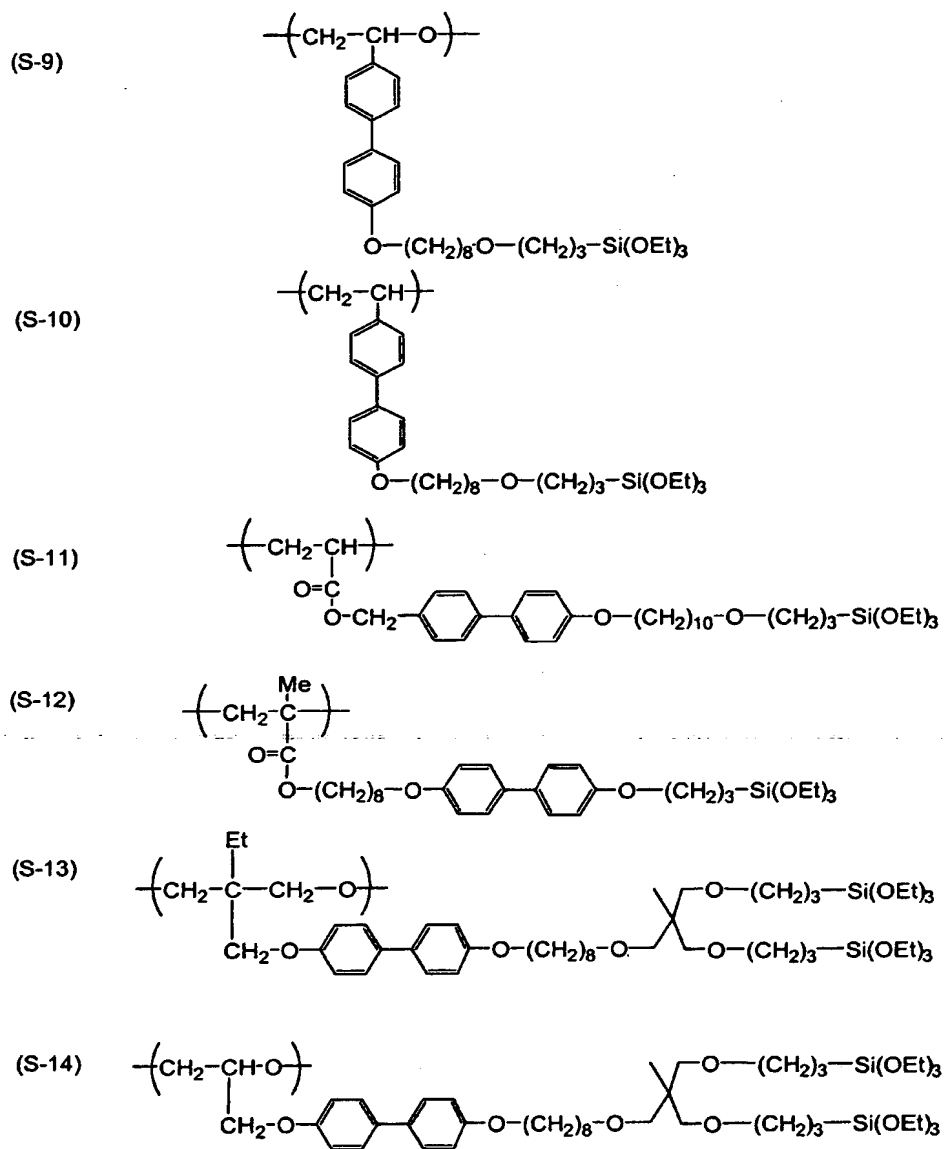
【0042】

【化 9】



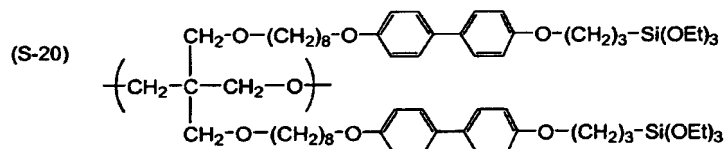
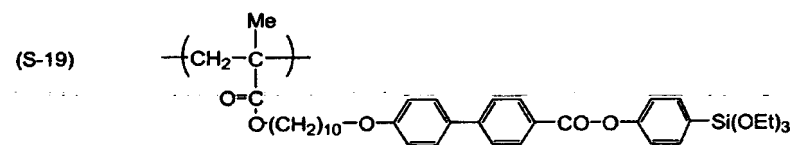
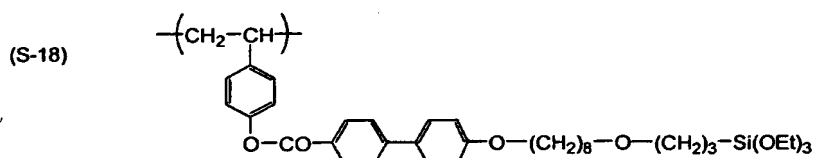
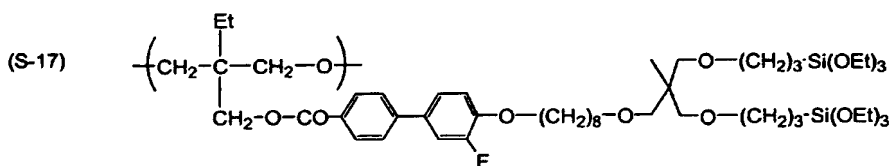
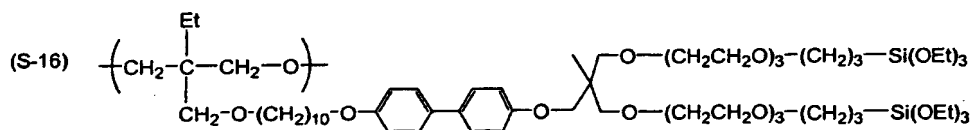
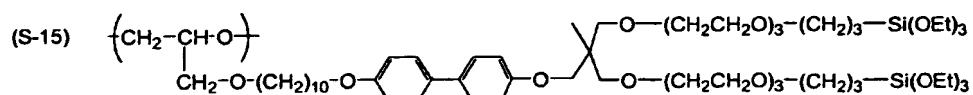
【 0 0 4 3】

【化10】



【 0 0 4 4 】

【化11】



【0045】

[2] ハイブリッド材料の作製方法及び製膜方法

本発明では、有機ケイ素高分子化合物を前駆体とし、一般にゾルゲル法と呼ばれる金属アルコキシドの加水分解、脱水縮合、乾燥、（場合によっては焼成）によって、Si-O-Siのネットワークを形成する（例えば、非特許文献2参照）。その際、加水分解及び重合を調節する触媒として酸やアルカリを用いる。アルカリとしては、NaOH、KOH等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア等を用いるのが一般的である。酸を用いる方法としては、例えば特開2000-272932号公報、

特開2000-256007号公報、特開2000-357524号公報、特開2001-93543号公報、「エレクトロキミカ アクタ (Electrochimica Acta) 」, 1998年, 第43号, 10-11巻, p.1301、特許第3103888号公報等に記載されている方法を用いることができる。ここでは、典型的な方法を述べる。[1]に記載した有機ケイ素高分子化合物を任意の溶媒に溶解し、その溶液に水と酸を添加することによりアルコキシシリル基の加水分解と縮重合（ゾルーゲル反応）が進行する。その際、反応混合液（ゾル）の粘度が徐々に増し、溶媒を留去、乾燥すると、固体（ゲル）が得られる。流動性がある段階でゾルを所望の容器に流し込むか、支持体等に塗布した後、溶媒留去、乾燥すれば板状、膜状等の所望の形状の固体を得ることができる。また、得られた固体を粉碎後、圧縮して板状に成型することも可能である。生成するシリカのネットワークをより緻密にするため、必要に応じ乾燥後さらに加熱することも可能である。

【 0 0 4 6 】

ゾルーゲル反応に用いる溶媒は、前駆体の有機ケイ素化合物を溶解するものであれば特に制限はないが、好ましくはカーボネート化合物（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、複素環化合物（3-メチル-2-オキサゾリジノン、N-メチルピロリドン等）、環状エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、鎖状エーテル類（ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等）、多価アルコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等）、ニトリル化合物（アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等）、エステル類（カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等）、非プロトン極性物質（ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、非極性溶

媒（トルエン、キシレン等）、塩素系溶媒（メチレンクロリド、エチレンクロリド等）、水等を用いることができる。中でも、アルコール類（エタノール、イソプロパノール等）、ニトリル化合物（アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等）、環状エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン等）等が特に好ましい。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0047】

乾燥速度を制御する目的で、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、スルホラン、又はジオキサン等の沸点が100℃以上の溶媒を上記溶媒にさらに添加しても良い。全溶媒量は、有機ケイ素化合物前駆体1gに対して0.1g~100gであるのが好ましく、1g~10gであるのがより好ましい。

【0048】

ゾルーゲル反応の酸触媒としては、無機又は有機のプロトン酸が好ましい。無機プロトン酸としては、塩酸、硫酸、リン酸類（ H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、メタリン酸、ヘキサフルオロリン酸等）、硼酸、硝酸、過塩素酸、テトラフルオロ硼酸、ヘキサフルオロ砒素酸、臭化水素酸、固体酸（タングストリン酸、タングステンペルオキソ錯体等）等が挙げられる。有機プロトン酸としては、リン酸エステル類（例えば炭素数1~30のリン酸エステル類であり、リン酸メチルエステル、リン酸プロピルエステル、リン酸ドデシルエステル、リン酸フェニルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジドデシルエステル等）、亜リン酸エステル類（例えば炭素数1~30の亜リン酸エステル類であり、亜リン酸メチルエステル、亜リン酸ドデシルエステル、亜リン酸ジエチルエステル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジドデシルエステル等）、スルホン酸類（例えば炭素数1~15のスルホン酸類であり、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ヘキサフルオロベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルスルホン酸等）、カルボン酸類（例えば炭素数1~15のカルボン酸類であり、酢酸、トリフルオロ酢酸、安息香酸、置換安息香酸等）、イミド類（ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド酸、トリフルオロメタンスルホニルトリフルオロアセトアミド等）、ホスホン酸類（例えば炭素数1~30のホスホン酸類であり、メ

チルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、1,5-ナフタレンビスホスホン酸等)等の低分子化合物、又はナフィオンに代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー、側鎖にリン酸基を有するポリ(メタ)アクリレート(特開2001-114834号公報)、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン(特開平6-93111号公報)、スルホン化ポリエーテルスルホン(特開平10-45913号公報)、スルホン化ポリスルホン(特開平9-245818号公報)等の耐熱芳香族高分子のスルホン化物等のプロトン酸部位を有する高分子化合物が挙げられる。固体酸としては、 α -Zr(HPO₄)₂·nH₂O、 γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O、 α -Zrスルホフェニルリン酸塩、 γ -Zrスルホフェニルリン酸塩等の層状化合物、SnO₂·2H₂O、Sb₂O₅·5.4H₂O等の水和酸化物、H₄SiW₁₂O₄₀·nH₂O、H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O等のヘテロポリ酸等のプロトン伝導体等が特に好ましい。これらを2種以上併用することも可能である。

【 0 0 4 9 】

上記のプロトン酸はゾルーゲル反応の触媒として作用すると同時に、反応後も生成した固体中に留まる。有機-無機ハイブリッド材料の場合、固体中のプロトン酸を洗い流し、液晶材料等として使用することも可能であるが、有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導材料の場合、プロトン酸はプロトン伝導性付与剤として機能するため固体中に多く保持されることが望ましい。そのためプロトン源としてゾルーゲル反応の触媒に用いるプロトン酸以外のプロトン源をさらに添加してもよい。プロトン源としてはシリケートのネットワーク中で化学結合(Si-O-P)を形成するリン化合物(好ましくはリン酸類、リン酸エステル類等)、水への溶解性が低い有機スルホン酸類、溶出しにくいプロトン酸部位を有する高分子化合物、又はシリカに物理的に相互作用し保持される固体酸を用いることが好ましく、中でもリン化合物(H₃PO₄、H₃PO₃、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類等)、有機スルホン酸類、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー等を用いるのが特に好ましい。酸の量は、有機ケイ素化合物前駆体のSiに対して0.1~10モル当量が好ましく、0.5~5モル当量がより好ましい。

【 0 0 5 0 】

ゾルーゲル反応温度は反応速度に関連し、前駆体の反応性と酸の種類及び量に

応じて選択することができる。好ましくは $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。

【0051】

(2) 他の金属アルコキシド及びケイ素化合物との併用

プロトン伝導材料の膜特性を向上させるため、必要に応じて、他の金属アルコキシドやケイ素化合物を添加しても良い。これらは、例えば架橋剤として機能し、酸を多く保持することができる。また前駆体の有機ケイ素化合物と複合化し、柔軟性と強度を付与することができる。好ましい金属アルコキシドとしては、Al、Ti、Zr等のアルコキシドが挙げられる。好ましい他のケイ素化合物を添加しても良い。ケイ素化合物の例としては、下記一般式(V)で表される有機ケイ素化合物、又はそれらをモノマーとするのポリマーが挙げられる。

【0052】

【化12】



【0053】

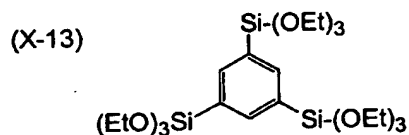
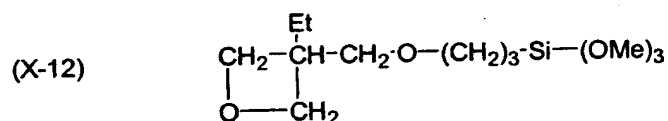
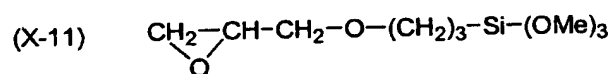
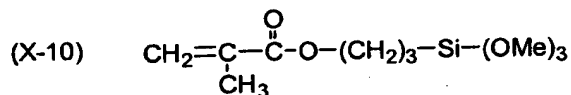
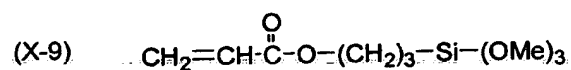
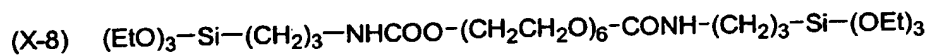
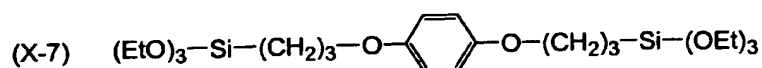
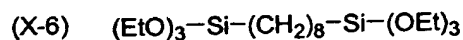
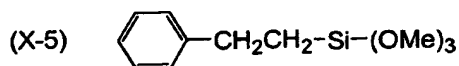
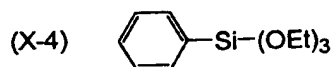
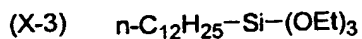
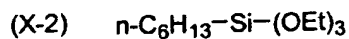
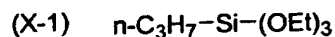
一般式(V)中、 R_6 はアルキル基を表し、Xはハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素等）又は OR_7 を表し、 R_7 はアルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 $m3$ は0～3の整数を表す。 $m3$ 及び/又は $4-m3$ が2以上のとき R_6 及びXはそれぞれ同一でも異なっても良い。また、 R_6 又は R_6 の置換基により互いに連結し、多量体を形成してもよい。

【0054】

一般式(V)の R_6 及び R_7 の好ましい例は、それぞれ一般式(I)の R_2 及び R_1 の好ましい例と同じである。 $m3$ は0又は1が好ましく、 $m3$ が0のときの好ましい化合物例としては、テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)等が挙げられ、 $m3$ が1のときの好ましい化合物例としては以下の化合物が挙げられる。

【0055】

【化13】



【0056】

一般式(V)で表されるケイ素化合物を併用する場合、その添加量は一般式(I)で表される有機ケイ素高分子化合物に対して1～50モル%であるのが好ましく、10～25モル%であるのがより好ましい。

【0057】

(3) 製膜方法

ゾルーゲル反応混合物を塗布する際の支持体は特に限定されないが、好ましい例としてはガラス基板、金属基板、高分子フィルム、反射板等が挙げられる。より好ましい高分子フィルム例としては、セルロース系高分子フィルム（トリアセチルセルロース（TAC）等）、エステル系高分子フィルム（ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等）、フッ素系高分子フィルム（ポリトリフルオロエチレン（PTFE）等）等が挙げられる。また塗布方法は公知の方法でよく、例えばカーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、印刷コーティング法等を用いることができる。

【0058】

細孔を有する基材上にゾルーゲル反応液を塗布して膜を形成してもよいし、基材をゾルーゲル反応液に浸漬し、細孔内にプロトン伝導材料を満たして膜を形成してもよい。細孔を有する基材の好ましい例としては、多孔性ポリプロピレン、多孔性ポリテトラフルオロエチレン、多孔性架橋型耐熱性ポリエチレン、多孔性ポリイミド膜等が挙げられる。

【0059】

有機ケイ素化合物前駆体を用いたゾルーゲル反応は、ゾルーゲル反応液を塗布した後、有機ケイ素化合物の有機部位が配向しながら進行する。ゾルーゲル組成物の配向を促進させるために様々な手法を採用することができる。例えば、前述の支持体等に事前に配向処理を施すことができる。配向処理としては一般的な種々の方法を採用できるが、好ましくは各種ポリイミド系配向膜、ポリビニルアルコール系配向膜等の液晶配向層を支持体等の上に設け、ラビング等の配向処理を行う方法、支持体上のゾルーゲル組成物に磁場や電場等を印加する方法、加熱する方法等を用いることができる。

【0060】

有機-無機ハイブリッド材料の配向状態は、偏光顕微鏡で光学異方性を観察す

ることにより知ることができる。配向状態は、通常液晶分野において液晶相と認識される相を示す配向状態であれば特に制限はないが、ネマチック相、スメクチックA相、スメクチックC相及びコレステリック相が好ましく、特に室温でスメクチックA相を示すことが好ましい。

【 0 0 6 1 】

支持体より剥離して得られる有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導膜の厚さは、10～500 μm が好ましく、25～100 μm がより好ましい。

【 0 0 6 2 】

本発明では、膜の特性（例えば、機械的強度、イオン伝導性等）を改良するため無機微粒子（無機フィラー）を添加してもよい。無機微粒子は、シリカ（酸化ケイ素）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン等の無機酸化物が好ましく、二種以上を混合して用いてもよい。無機微粒子の粒子サイズは、一次粒子の平均径が好ましくは500 nm以下、より好ましくは200 nm以下、特に好ましくは、2～200 nmである。無機微粒子は、結晶であっても非晶質であってもよく、これらの混合物であってもよい。

【 0 0 6 3 】

無機微粒子として、ジメチルシリコンオイル、シランカップリング剤等で表面処理したものをを用いてもよい。例えばシリカの場合、粉末状の二酸化ケイ素を主成分とするアモルファスシリカ表面をメチル基、オクチルシリル基又はトリメチルシリル基で処理した疎水化アモルファスシリカ等を用いることができる。

【 0 0 6 4 】

[3] 燃料電池

本発明の有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導膜を用いた燃料電池について説明する。図1は燃料電池で使用する触媒電極接合体（以下「MEA」と呼ぶ）10を示す。MEA10はプロトン伝導膜11と、それを挟んで対向するカソード側電極12及びアノード側電極13を有する。

【 0 0 6 5 】

カソード側電極12とアノード側電極13は、多孔質導電材料（例えばカーボンペーパー）12a、13aと触媒層12b、13bからなる。触媒層は、白金粒子等の触媒金属

を担持したカーボン粒子（例えばケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ等）をプロトン伝導材料（例えばナフィオン等）に分散させた分散物からなる。触媒層12b、13bをプロトン伝導膜11に密着させるために、多孔質導電材料12a、13aに触媒層12b、13bを塗設したものをプロトン伝導膜にホットプレス法（好ましくは120～130℃、2～100 kg/cm²）で圧着するか、適当な支持体に塗設した触媒層12b、13bをプロトン伝導膜11に転写しながら圧着した後、多孔質導電材料12a、13aで挟み込む方法を一般に用いる。

【 0 0 6 6 】

図2は燃料電池単セルの一例を示す。燃料電池はMEA10と、MEA10を挟持する一対のセパレータ21、22と、セパレータ21、22に取り付けられたステンレスネットからなる集電体17及びパッキン14とを有する。カソード極側のセパレータ21にはカソード極側開口部15が設けられ、アノード極側のセパレータ22にはアノード極側開口部16が設けられている。カソード極側開口部15からは、水素、アルコール類（メタノール等）等のガス燃料又はアルコール水溶液等の液体燃料が供給され、アノード極側開口部16からは、酸素ガス、空気等の酸化剤ガスが供給される。

【 0 0 6 7 】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

合成例 1

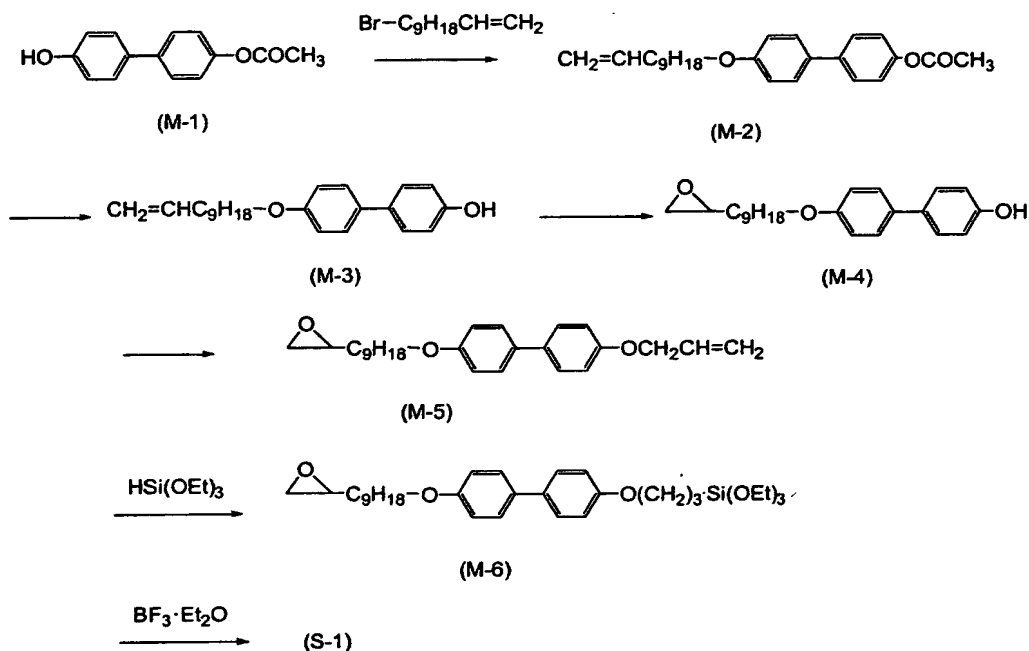
(S-1)の合成

【 0 0 6 9 】

下記合成経路により前駆体(S-1)を合成した。

【 0 0 7 0 】

【化14】



【0071】

(1) 中間体(M-3)の合成

4,4'-ジヒドロキシ-ビフェニルモノアセチル体(M-1) (45.6 g, 200 mmol) をD MF1000 mlに溶解し、炭酸カリウム20 gを添加した後、11-ブロモ-1-ウンデセン (47.2 g, 200 mmol) を滴下した。この反応溶液を80℃で5時間加熱し、室温まで冷却した後、水に注ぎ、析出した結晶をろ集した。粗結晶を加熱したメタノールで洗浄し、乾燥して72 gの(M-2)を得た。

【0072】

(M-2) (50.8g, 133.5 mmol) をメタノール100 mlに分散させ、水酸化カリウム水溶液 (KOH 12 g/水10 ml) を加え、40℃で1時間、さらに80℃で20分間加熱した後、反応溶液を水に注ぎ、析出した結晶をろ過した。得られた結晶を加熱したメタノールで洗浄し、乾燥して44 gの(M-3)を得た。

【0073】

(2) 中間体(M-5)の合成

(M-3) (20.3 g, 60 mmol) を塩化メチレン400 mlに溶解し、0.5 Mの炭酸水素ナトリウム水溶液120 mlを添加し、攪拌しながら、m-クロロ過安息香酸(純度69%

、16.5 g、66 mmol)を10分間で添加した。さらに7時間攪拌した後、反応溶液に水と少量の亜硫酸水素ナトリウムを加え、水洗し、塩化メチレンを留去して粗結晶を得た。この粗結晶を加熱したアセトニトリルで洗浄し、12 gの(M-4)を得た。

【 0 0 7 4 】

(M-4) (11 g、31 mmol) をジメチルホルムアミド50 mlに溶解し、10 gの炭酸カリウムを加え、攪拌しながら、ヨウ化アリル (5.2 g、31 mmol) を滴下した。室温で2時間攪拌した後、50℃で1時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ、析出した結晶をメタノールで再結晶し、12.1 gの(M-5)を得た。

【 0 0 7 5 】

(3) 中間体(M-6)の合成

(M-5) (5 g、12.7 mmol) とトリエトキシシラン (3.13 g、19.05 mmol) をトルエン50 ml及びイソプロパノール5 mlの混合溶媒に溶解した後、80℃に加熱し、窒素気流下で塩化白金酸六水和物10 mgを添加した。反応溶液を80～90℃で1時間反応させた後、溶媒を留去し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより残渣を精製し、3.2 gの (M-6)を得た。

【 0 0 7 6 】

(4) (S-1)の合成

(M-6) (5 g、8.94 mmol)を塩化メチレン20 mlに溶解し、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(0.02 ml、 1.63×10^{-2} mmol)を添加し、窒素気流下、室温で24時間反応させた。得られた反応溶液をメタノール400 mlに注ぎ、析出した固形物をろ過して3.8 gのワックス状固体(S-1)を得た。

【 0 0 7 7 】

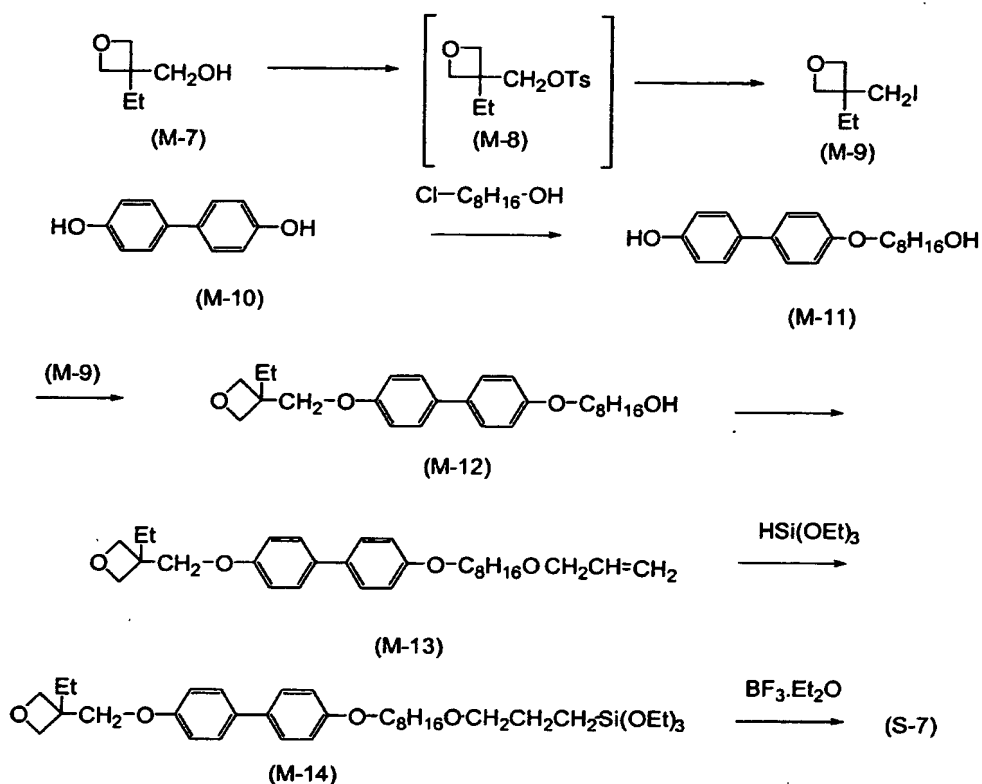
合成例 2

(S-7)の合成

下記合成経路により前駆体(S-7)を合成した。

【 0 0 7 8 】

【化15】



【0079】

(1) 中間体(M-9)の合成

3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン (50 g、430 mmol) と4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン 2 gとをテトラヒドロフラン200 ml及びトリエチルアミン72 mlの混合溶媒に溶解し、さらにp-トルエンスルホン酸 (90.3 g、473 mmol) を添加した後、24時間加熱還流した。反応溶液を酢酸エチルで抽出し、濃縮後得られた残渣をアセトニトリル300 mlに溶解し、さらにヨウ化ナトリウム100 gを加え、5時間加熱還流した。反応溶液から有機物を抽出し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより得られた有機物を精製し、38 gの無色油状のヨウ化物物(M-9)を得た。

【0080】

(2) 中間体(M-12)の合成

(M-10) (76.2 g、410 mmol) をジメチルアセトアミド400 mlに溶解し、炭酸カ

リウム42.2 gとヨウ化カリウム24.1 gとを加え、さらに8-クロロオクタノール (47.2 g、287 mmol) を加えた。この反応溶液を110℃で5時間攪拌し、室温まで冷却した後、反応溶液を水に注ぎ、析出した結晶をろ過した。得られた粗結晶をアセトニトリルで再結晶し、63.8 gの(M-11)を得た。

【 0 0 8 1 】

(M-11) (10 g、31.8 mmol) をジメチルアセトアミド40 mlに溶解し、炭酸カリウム3.3 gを添加し、50℃で攪拌しながら、(M-9) (8 g、35.4 mmol)を滴下した。この反応溶液を85℃に加熱し、5時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ、得られた粗結晶をアセトニトリルで2回再結晶して10 gの(M-12)を得た。

【 0 0 8 2 】

(3) 中間体(M-14)の合成

(M-12) (5.71 g、13.8 mmol) を60℃に加熱したジメチルスルホキシド(50 ml)に溶解し、水素化ナトリウム(30~40%オイル含有、0.83 g)を添加した。この反応溶液に臭化アリル(2.5 g、20.7 mmol)を滴下した後、70℃で5時間反応させた。得られた反応溶液を水に注ぎ、酢酸エチルで有機物を抽出した。抽出された溶液を濃縮した後、アセトニトリルで洗浄し、4.1 gの白色固体(M-13)を得た。

【 0 0 8 3 】

(M-13) (4.0 g、8.84 mmol)とトリエトキシシラン(1.74 g、10.6 mmol)とをトルエン20 mlに溶解し、80℃に加熱して、窒素気流下、塩化白金酸六水和物10 mgを添加した。反応溶液を80~90℃に加熱し、2時間反応させた後、反応溶液をろ紙でろ過し、濃縮した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより濃縮した反応混合物を精製し、2.1 gの無色油状物(M-14)を得た。

【 0 0 8 4 】

(4) (S-7)の合成

(M-14) (2 g、3.24 mmol)を塩化メチレン10 mlに溶解し、さらに三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(0.01 ml、 8.13×10^{-3} mmol)を添加し、窒素気流下、室温で24時間反応させた。反応溶液をメタノール200 mlに注ぎ、析出した固体をろ過し、1.3 gのワックス状固体(S-7)を得た。

【 0 0 8 5 】

実施例 1

(1) プロトン伝導膜(E-1)の作製

前駆体として(S-1) (500 mg)をイソプロパノール5 ml及びトルエン5 mlからなる混合溶媒に溶解し、25℃で1%塩酸水0.5 mlを添加した。次いで25℃で20分間攪拌した後、リン酸エタノール溶液(リン酸(H_3PO_4 、85 mg)／エタノール3 ml)を滴下した。反応溶液をテフロンシャーレ上に流し込み、室温で2時間送風乾燥した後、50℃で2時間加熱し、さらに120℃で5時間加熱した。その後、テフロンシャーレから剥がし、厚さ50 μm の白色シート状固体(E-1)を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチックA相を示すテクスチャーが観察された。

【0086】

(2) プロトン伝導膜(E-2)の作製

前駆体として(S-1)及びテトラエトキシシラン(TEOS、185 mg)をイソプロパノール5 ml及びトルエン5 mlからなる混合溶媒に溶解し、25℃で1%塩酸水0.5 mlを添加した。次いで25℃で20分間攪拌した後、リン酸エタノール溶液(リン酸(H_3PO_4 、174 mg)／エタノール3 ml)を滴下した。反応溶液をテフロンシャーレ上に流し込み、室温で2時間静置後、50℃で2時間加熱し、さらに120℃で6時間加熱した。その後テフロンシャーレから剥がし、厚さ78 μm の白色シート状固体(E-2)を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチックA相を示すテクスチャーが観察された。

【0087】

(3) プロトン伝導膜(E-3)の作製

TEOS(185 mg)をケイ素化合物(X-11)(250 mg)に代えた以外(2)と同じ方法で、厚さ98 μm の白色シート状固体(E-3)を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチックA相を示すテクスチャーが観察された。

【0088】

(4) プロトン伝導膜(E-4)の作製

(S-1)(500 mg)を(S-7)(500 mg)に代えた以外(1)と同じ方法で、厚さ92 μm の白色シート状固体(E-4)を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチックA相を示すテクスチャーが観察された。

【 0 0 8 9 】

(5) プロトン伝導膜(E-5)の作製

(S-1) (500 mg) を (S-7) (500 mg) に代えた以外 (2) と同じ方法で、厚さ $98\mu\text{m}$ の白色シート状固体 (E-5) を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチック A 相を示すテクスチャーが観察された。

【 0 0 9 0 】

(6) プロトン伝導膜(E-6)の作製

(S-1) (500 mg) を (S-7) (500 mg) に代えた以外 (3) と同じ方法で、厚さ $101\mu\text{m}$ の白色シート状固体 (E-6) を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチック A 相を示すテクスチャーが観察された。

【 0 0 9 1 】

比較例 1

前駆体としてケイ素化合物 (X-11) (800 mg) 及び TEOS (200 mg) をエタノールに溶解し、 25°C で 2 % 塩酸水 $50\mu\text{l}$ を添加し、20 分間攪拌した。この溶液にリン酸イソプロパノール溶液 (リン酸 (H_3PO_4 , 500 mg) / イソプロパノール 1 ml) を添加し、 25°C で 30 分間攪拌した後、テフロンシートにアプリケータを用いて塗布した。2 時間静置後、 50°C で 2 時間加熱し、さらに 80°C で 3 時間加熱した。次いでテフロンシートから剥がして、厚さ $85\mu\text{m}$ の透明シート状固体 (R-1) を得た。

【 0 0 9 2 】

実施例 2

実施例 1 で得られたプロトン伝導体 ((E-1) ~ (E-6))、比較例 1 で得られたサンプル (R-1)、及びナフィオン 117 (デュポン社製) を直径 13 mm の外形とし、2 枚のステンレス板で挟み、 25°C 、相対湿度 60% において、交流インピーダンス法により各サンプルのイオン伝導度を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 3 】

【表 1】

プロトン伝導膜	前駆体	イオン伝導度 $\times 10^{-3}$ S/cm	備考
(E-1)	(S-1)	0.88	本発明
(E-2)	(S-1)/TEOS	0.92	本発明
(E-3)	(S-1)/(X-11)	1.01	本発明
(E-4)	(S-7)	1.11	本発明
(E-5)	(S-7)/TEOS	0.98	本発明
(E-6)	(S-7)/(X-11)	1.20	本発明
(R-1)	(X-11)/TEOS	0.074	比較例
ナフイオン 117	—	6.20	比較例

【0094】

本発明のプロトン伝導膜は、ナフイオン117には及ばないものの、液晶性を示さない比較例のハイブリッド膜(R-1)に比べて高いイオン伝導度を示すことがわかる。

【0095】

実施例 3

(1) 触媒膜の作製

白金担持カーボン (VulcanXC72に白金50wt%が担持) 2gとナフイオン溶液 (5%アルコール水溶液) 15gを混合し、超音波分散器により30分間白金担持カーボンを分散させた。分散物の平均粒子径は約500 nmであった。得られた分散物をカーボンペーパー (厚さ350 μ m) 上に塗布し、乾燥した後、直径9 mmの外形とした。

【0096】

(2) MEAの作製

実施例1及び比較例1で作製したプロトン伝導膜 ((E-3)、(E-4)、(E-6)、及び(R-1)) 及びナフイオン117の両面に、(1)で得られた触媒膜を塗布面がプロトン伝導膜に接するように貼り合わせ、120℃、50 kg/cm²でホットプレスし、MEA-1～MEA-5を作製した。

【0097】

(3) 燃料電池特性

(2)で得られた各MEAを図2に示す燃料電池セルにセットし、カソード側開口部15に50質量%のメタノール水溶液を注入した。この時、アノード側開口部16は大気と接するようにした。カソード電極とアノード電極間に、ガルバノスタットで 5 mA/cm^2 の定電流を通電し、このときのセル電圧を測定した。結果を表2に示す。

【0098】

【表2】

プロトン 伝導膜	MEA	電池	端子電圧 (V) 経時変化			備考
			初期	0.5 時間後	1 時間後	
(E-3)	MEA-1	C-1	0.59	0.60	0.60	本発明
(E-4)	MEA-2	C-2	0.62	0.59	0.58	本発明
(E-6)	MEA-3	C-3	0.60	0.57	0.58	本発明
(R-1)	MEA-4	C-4	0.48	0.47	0.45	比較例
ナフィオン 117	MEA-5	C-5	0.61	0.44	0.42	比較例

【0099】

ナフィオン膜を用いたMEA-5により作製した電池C-5の初期電圧は高いものの、経時的に電圧が低下した。この経時的な電圧の低下は、カソード電極側に供給された燃料のメタノールが、ナフィオン膜を通過してアノード電極側に漏れる、いわゆるメタノールクロスオーバー現象によるものである。それに対し、有機-無機ハイブリッド膜を用いたMEA-1～MEA-4により作製した電池C-1～C-4は、電圧が安定している。特に、MEA-1～MEA-3により作製した本発明の電池C-1～C-3では、より高い電圧を維持できることがわかった。

【0100】

【発明の効果】

上記の通り、アルコキシシリル基、メソゲン基及びアルキレン基を含む原子団を側鎖に有する有機ケイ素化合物を前駆体とし、ゾルーゲル反応により得られる

本発明の有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導材料は、室温でのイオン伝導度が高く、メタノールクロスオーバーを低減できることがわかった。そのため直接メタノール型燃料電池に用いる場合、従来のプロトン伝導膜より高い出力を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導材料を用いた触媒電極接合膜を示す概略断面図である。

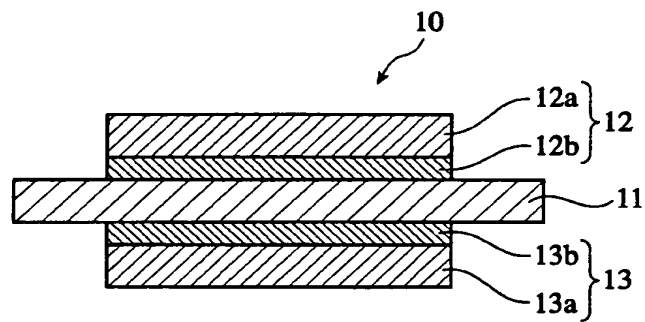
【図 2】 本発明の燃料電池の構造の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

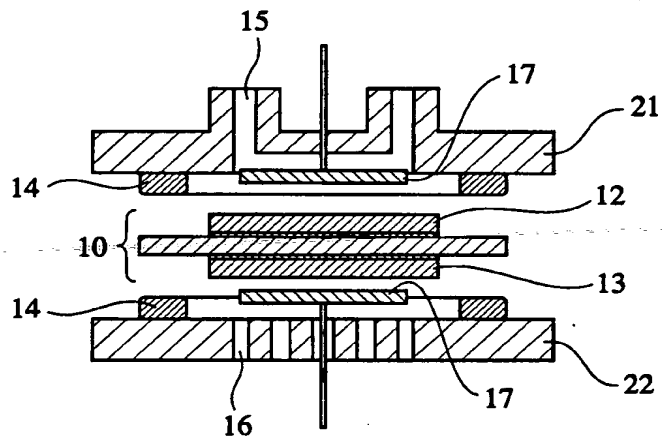
- 10・・・触媒電極接合膜(MEA)
- 11・・・プロトン伝導膜
- 12・・・カソード電極
 - 12 a・・・カソード極多孔質導電シート
 - 12 b・・・カソード極触媒層
- 13・・・アノード電極
 - 13 a・・・アノード極多孔質導電シート
 - 13 b・・・アノード極触媒層
- 14・・・パッキン
- 15・・・カソード極側開口部
- 16・・・アノード極側開口部
- 17・・・集電体
- 21, 22・・・セパレータ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規な有機－無機ハイブリッド材料、及びイオン伝導度が高く、メタノールクロスオーバーが小さいプロトン伝導材料、並びにこのプロトン伝導材料を用いた高出力の燃料電池を提供する。

【解決手段】 アルコキシシリル基、メソゲン基及びアルキレン基を含む原子団を側鎖に有する高分子化合物を架橋重合してなる有機－無機ハイブリッド材料、及び前記有機－無機ハイブリッド材料にプロトン源が保持されている有機－無機ハイブリット型プロトン伝導性材料、並びに前記プロトン伝導性材料を用いた燃料電池。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社